

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-106565

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 08-260828

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1996

(72)Inventor : IIDA SADAHIRO

KAMATA TAKESHI

KUZUO RIYUUICHI

TSUJIMURA TOMIO

YAMANAKA ATSUSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND MANUFACTURE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a positive electrode active material for non-aqueous electrolyte battery which is practically mass-producible and excels in the high-temp. shelf life.

SOLUTION: A mixture powder is prepared from lithium compound and cobalt compound so that the mol ratio of Li/Co lies within the range 0.95-1.0, and a water solution of vinyl alcohol resin in an amount of 20-30 parts by weight is added to 100 parts by wt. mixture powder as prepared so that granulated substance is produced, which is left to a baking process in an oxygen-containing atmosphere at 850-1000°C for a time between 6 and 20 hours so that synthesizing takes place. Thus the intended positive electrode active material consisting of lithium-cobalt composite oxide is achieved.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-106565

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

H 0 1 M 4/58

4/02

4/04

10/40

F I

H 0 1 M 4/58

4/02

4/04

10/40

C

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-260828

(22) 出願日 平成8年(1996)10月1日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 飯田 貞博

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 鎌田 剛

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 葛尾 竜一

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 鴨田 朝雄

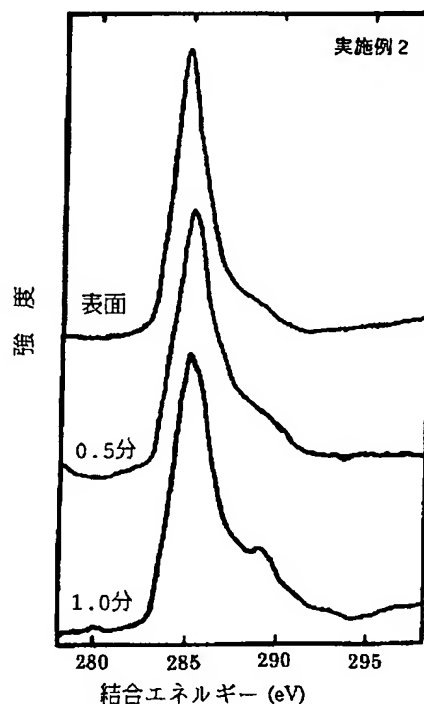
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池用正極活物質およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 実用的に多量生産可能で、高温保存性が優れた非水電解質電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 Li/Co のモル比が $0.95 \sim 1.0$ の範囲内にあるようにリチウム化合物およびコバルト化合物の混合粉を形成し、該混合粉100重量部に20～30重量部のビニルアルコール樹脂水溶液を加えて造粒物を形成し、酸素含有雰囲気中、 $850^{\circ}C$ 以上 $1000^{\circ}C$ 以下の温度で、6時間以上20時間以下の時間にわたって前記造粒物を焼成して合成し、リチウムコバルト複酸化物からなる非水電解質電池用正極活物質の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムコバルト複酸化物からなる非水電解質電池用正極活物質の製造方法において、 Li/Co のモル比が0.95～1.0の範囲内にあるようにリチウム化合物およびコバルト化合物の混合粉を形成し、該混合粉100重量部に20～30重量部のビニルアルコール樹脂水溶液を加えて造粒物を形成し、酸素含有雰囲気で、850℃以上1000℃以下の温度で、6時間以上20時間以下の時間にわたって前記造粒物を焼成することを特徴とする製造方法。

【請求項2】 Li/Co のモル比が0.95～1.0の範囲内にあるようにリチウム化合物およびコバルト化合物の混合粉を形成し、該混合粉100重量部に20～30重量部のビニルアルコール樹脂水溶液を加えて造粒物を形成し、酸素含有雰囲気で、850℃以上1000℃以下の温度で、6時間以上20時間以下の時間にわたって前記造粒物を焼成することにより生成され、リチウムコバルト複酸化物で形成され、反磁性を有し、 $LiCoO_2$ が表面を形成していることを特徴とする非水電解質電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解質電池用正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及にともない、高いエネルギー密度を有し、小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。このような電池として、リチウム、リチウム合金あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行われている。

【0003】リチウム複酸化物、特にリチウムコバルト複酸化物($LiCoO_2$)を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、4Vという高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として期待され、実用化が進んでいる。

【0004】従って、リチウムコバルト複酸化物を用いた電池では、優れたサイクル特性や優れた電子伝導度を得るための開発はこれまで数多く行われてきており、すでにさまざまな成果が得られている。

【0005】しかし、実使用を考える場合、電池の高容量化にともなって携帯機器の使用電力も増える傾向にあり、これに伴い電池は常に高い温度(約60℃)の状態にある。従って、このような高い温度に置かれても、放電容量が劣化しない特性、すなわち電池の高温保存特性は、実使用において重要であり、その改良が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、高温保存特性が優れた非水電解質電池の正極活物質

を実際に多量生産できる製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質電池用正極活物質の製造方法では、リチウム化合物およびコバルト化合物をリチウムとコバルトのモル比(Li/Co)が0.95～1.0の範囲内にあるように調合して混合粉を形成し、該混合粉100重量部に対し20～30重量部のビニルアルコール樹脂水溶液を加えて造粒物を形成し、酸素含有雰囲気で、850℃以上1000℃以下の温度で、6時間以上20時間以下の時間にわたって前記造粒物を焼成する。この場合、酸素含有雰囲気は、空気流でもよい。この製造方法により生成した正極活物質は、リチウムコバルト複酸化物からなり、反磁性を有し、 $LiCoO_2$ が表面を形成している。

【0008】さらに、本発明の製造方法によれば、短時間で混合および造粒が可能であるため、粉碎に長時間を要する湿式製造方法にくらべて、工学的に実用化が大きいとすめられる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明による非水電解質電池用正極活物質の製造方法は、原料のリチウム化合物とコバルト化合物を Li/Co を0.95～1.0のモル比に調製した後、混合して混合物を形成する。コバルト化合物としては、例えば水酸化コバルト、炭酸コバルト、酸化コバルトがある。リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム1水和物、硝酸リチウム、あるいはこれらの混合物がある。

【0010】これらのコバルト化合物およびリチウム化合物の混合は、 Li/Co モル比で0.95～1.0が良い。 Li/Co モル比が1.0を超えると、過剰の Li が粒子表面に析出し、電池の高温保存特性が低下する。逆に、0.95未満では、正極活物質としての反応が十分でなく、電池のクーロン効率(放電電気容量/充電電気容量)の維持率が低下する。

【0011】この混合粉100重量部に4wt%ビニルアルコール樹脂(PVA)水溶液を20～30重量部を加えて造粒する。このPVA水溶液のPVA濃度は、水溶液の粘度を考慮すると2～10wt%程度が適当であり、4wt%程度が最も望ましい。

【0012】また、ビニルアルコール樹脂水溶液の添加量は、混合粉の粒度や比表面積により変動するが、通常20～30重量部が適当であり、25%程度が望ましい。

【0013】原料の混合および造粒は同時に行うことも可能であるが、V型ブレンダー等で予備混合を行うことがより好適である。このようにして形成された造粒物の直径は1～3mmである。

【0014】さらに、酸素含有雰囲気中、典型的には空気流の中で、850℃以上1000℃以下の温度で、6

時間以上20時間以下の時間にわたって前記造粒物を焼成し合成する。焼成温度が850℃未満では、電池の高温保存特性が劣化する。なお、1000℃を超える焼成温度は、熱経済上好ましくない。

【0015】焼成時間は6時間以上必要であるが、工業的に生産性を考慮すれば20時間以下程度が望ましい。焼成時間が6時間より短いと、未反応物の残留により、電池のクーロン効率及びその維持率が低下する。

【0016】上述の方法により作製されたリチウムコバルト複酸化物を正極活物質として用いた電池の高温保存性能が優れているのは、当該リチウムコバルト複酸化物が反磁性を示し、 LiCoO_2 自体が直接に表面を形成し、 Li_2CO_3 を主成分とする被膜が表面に存在しないからと考えられる。

【0017】

【実施例】

【実施例1】リチウム／コバルトのモル比が、1.0となるように炭酸リチウム (Li_2CO_3 : 純度99%) 3.788kgと酸化コバルト (Co_3O_4 : Co含有量=73.3%) 8.261kgを混合し、造粒機(深江工業(株)製:ハイスピードミキサー)を用いて、5分間予備混合を行った後、4%PVA水溶液を3000g加えて15分間の造粒を行った。これにより生じた造粒物の直径は1~3mmであった。この造粒物を回収した後、100℃で2時間乾燥し、さらにマグネシアセッターを用いて、酸素流量3.0リットル/分の雰囲気、300℃/時の加熱速度で900℃まで加熱し、20時間保持することにより焼成を行った。

【0018】焼成後、得られたリチウムコバルト複酸化物を解砕し粒度30μm以下とした。これを活物質として用いて電池を組み、高温保存特性を測定した。

【0019】すなわち、活物質粉末87wt%にアセチレンブラック5wt%およびPVDF(フッ化ビニリデン樹脂)8wt%を混合し、NMF(N-メチルピロリドン)溶液でペースト化した。そして、15mm角のA1メッシュ(120メッシュ)に乾燥後の活物質重量が約0.07g/cm² になるように前記ペーストを塗布

した。次に、真空乾燥後、アルゴンドライボックス中に備えた密閉式の単板試験セルを用いて4.3V vs. Li^+/Li まで1mA/cm² の電流密度で充電し、3.0V vs. Li^+/Li まで2mA/cm² の電流密度で放電する容量確認試験を行った。なお、単板試験セルは、 $1\text{M-LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ (EC:エチレンカーボネート、DEC:ジエチルカーボネート)を電解液に用い、対極と参照極に金属リチウムを用いたものである。

【0020】その後、1mA/cm² で4.3V vs. Li^+/Li まで充電し、密閉式セルの状態で60℃で3日間保存した。そして、残存放電、充電および回復放電を容量確認試験と同様の条件でおこなった。この結果を表1に示す。

【0021】【実施例2】 Li/Co モル比を0.96とした以外は実施例1と同様に合成を行い、得られたリチウムコバルト複酸化物の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0022】【実施例3】 Li/Co モル比を1.0、焼成温度を950℃とした以外は実施例1と同様に合成を行い、得られたリチウムコバルト複酸化物の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0023】【比較例1】 Li/Co モル比を1.05とした以外は実施例1と同様に合成を行い、得られたリチウムコバルト複酸化物の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0024】【比較例2】 Li/Co モル比を1.1とした以外は実施例1と同様に合成を行い、得られたリチウムコバルト複酸化物の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0025】【比較例3】 Li/Co モル比を1.0、焼成温度を800℃とした以外は実施例1と同様に合成を行い、得られたリチウムコバルト複酸化物の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

試料	Li/Co (モル比)	焼成温度 (℃)	初期容量 (mAh/g)	回復容量 (mAh/g)	容量劣化 (mAh/g)
実施例1	1.0	900	148.4	137.6	10.8
実施例2	0.96	900	146.7	134.6	12.1
実施例3	1.0	950	151.3	139.5	11.8
比較例1	1.05	900	148.6	133.4	15.2
比較例2	1.1	900	146.9	128.2	18.7
比較例3	1.0	800	138.4	120.5	17.9

【0027】上記実施例は、比較例よりも明らかに高温保存特性に優れている。この差が何によってもたらされたかを突きとめるべく、サンプルの組成をおよびXPS(X線光電子分光法)により調べた。

【0028】実施例2および比較例2に用いられた活物

質の表面組成をXPSにより分析した結果を図1~4に示す。

【0029】図1~2は、実施例2および比較例2の試料の炭素1Sスペクトルを各々示すグラフである。実施例2の炭素1Sスペクトルは285eVにピークを示

し、これは空気中において表面に付着したハイドロカーボンに由来すると思われる。比較例2では、さらに290 eV付近にピークが観測され、これは炭酸塩中のカーボンのスペクトルに対応している。

【0030】図3～4は、実施例2および比較例2の試料の酸素1Sのスペクトルを各々示すグラフである。実施例2の場合リチウムコバルト複酸化物 (LiCoO_2) に由来する529 eV付近のピークが認められる。比較例2の試料においては炭酸塩 (Li_2CO_3) における酸素1sのスペクトルに対応する532 eV付近のピークが支配的である。なお、この表面層をアルゴンによりスパッタすると、529 eV付近のピーク (リチウムコバルト複酸化物による酸素1Sスペクトル) が現われてくる。従って、比較例2の試料における表面層は炭酸塩 (Li_2CO_3) であることが明らかになった。なお、コバルトスペクトルのケミカルシフトは観察されなかったことから、表面層の炭酸塩は主にLiの炭酸塩であることが示唆される。

【0031】これに関し、TEM (透過型電子顕微鏡) によって観察した比較例2の表面構造を図6に示す。炭酸塩からなると考えられる表面被膜層が観察された。

【0032】以上の結果より、実施例2の活物質粒子の表面は、 LiCoO_2 が直接に形成しているのに対し、比較例2の試料表面には炭酸塩 (Li_2CO_3) が存在していることが明らかとなった。すなわち、炭酸塩 (Li_2CO_3) を主成分とする被膜が、活物質粒子表面に形成されることによって活物質粒子からの集電が阻害され、よって高温に放置した後の分極の増大を助長する原因になっているものと考えられる。

【0033】次に、比較例2および実施例2の活物質について磁化率を測定した。測定は、振動試料型磁力計 (VSM) を用い、最大磁力9 Kエルスとし温度範囲80 K～室温で行った。測定結果を図5に示す。実施例2が反磁性を示すのに対し、比較例2は常磁性を示すことがわかる。なお、図5にあわせて示してあるMorrh塩は、測定機のキャリブレーションに用いた標準試料である。

【0034】XPSの観察結果と、VSMの測定結果から、 Li_2CO_3 を主成分とする常磁性被膜が表面に存在するリチウムコバルト複酸化物は、これを活物質として用いた非水電解質電池の高温保存性能を著しく低下させると考えられる。

【0035】なお、出発原料として炭酸塩以外の水酸化リチウム、水酸化コバルトなどの水酸化物や Li_2O 、 Co_3O_4 などの酸化物を用いる場合には、合成炉内に酸素とアルゴンの混合ガスなどを吹き込み、炭酸ガスを除去すると、被膜の生成防止が一層効果的となる。

【0036】本発明における非水電解質電池用正極活物質は、実施例で示した電池に使用を限定されるものではなく、一次、二次を問わず、その電池構成においては負極にはカーボンあるいはリチウム金属、リチウム合金を、電解質としては非水電解液あるいは有機又は無機固体電解質を用いることができる。

【0037】

【発明の効果】本発明は、以上のように構成されているので、反磁性を示し、 LiCoO_2 が直接に表面を形成している非水電解質電池用活物質 (リチウムコバルト複酸化物) を得ることが可能であり、高温保存性能が優れた非水電解質電池を工学的に多量生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 酸素1Sスペクトルに関する実施例2のXPS分析結果を示すグラフである。

【図2】 酸素1Sスペクトルに関する比較例2のXPS分析結果を示すグラフである。

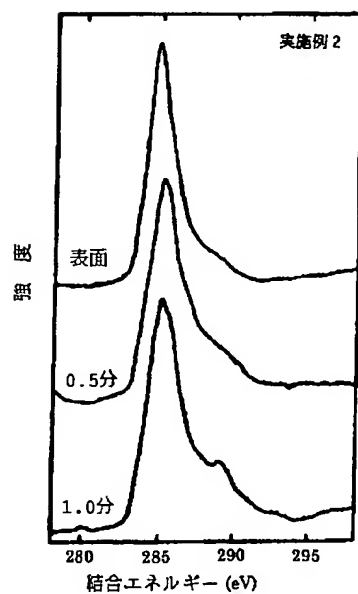
【図3】 酸素1Sスペクトルに関する実施例2のXPS分析結果を示すグラフである。

【図4】 酸素1Sスペクトルに関する比較例2のXPS分析結果を示すグラフである。

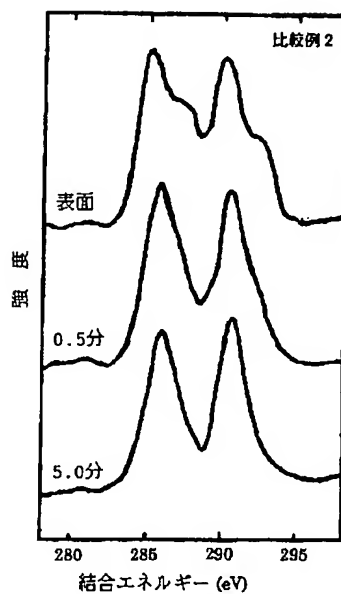
【図5】 実施例2と比較例2の磁化率と温度との関係を示すグラフである。

【図6】 TEMによって観察した比較例2の表面構造を示す図である。

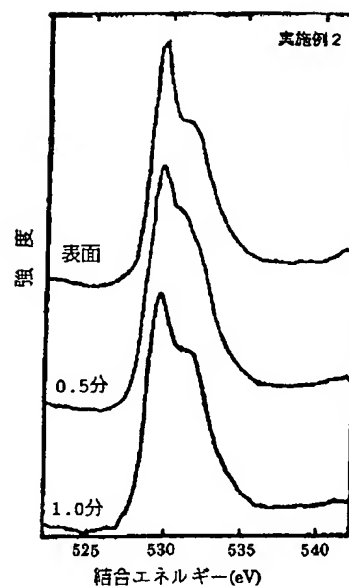
【図 1】



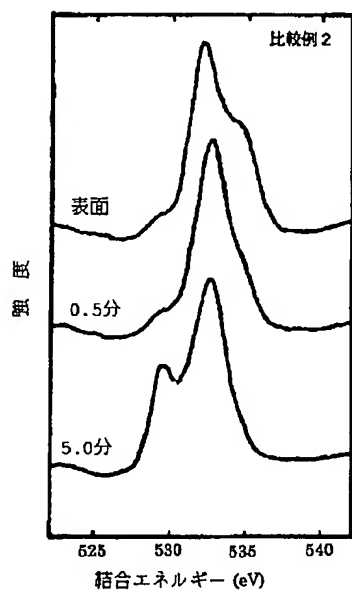
【図 2】



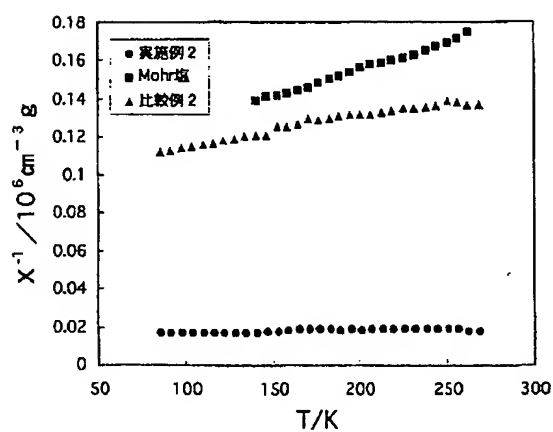
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図6】



5 n m

フロントページの続き

(72)発明者 辻村 富雄
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 山中 厚志
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

BEST AVAILABLE COPY